

---

## CLAIMS

---

[Claim 1] The exhaust gas containing nitrogen oxides, a sulfur oxide, and mercury after chlorination agent addition Under a solid-state catalyst, Are a mercury art in the exhaust gas which performs reduction denitrification processing and subsequently performs liquid purification by the alkali lean solution, and mercury concentration is measured about the exhaust gas after this liquid purification. The mercury art in the exhaust gas which calculates the forecast of the inlet-port mercury concentration before reduction denitrification processing by being based on this mercury concentration, and is characterized by adjusting the amount of supply of the chlorination agent added in the preceding paragraph of reduction denitrification processing from the variation of this forecast and criteria inlet-port mercury concentration.

[Claim 2] The exhaust gas containing nitrogen oxides, a sulfur oxide, and mercury after chlorination agent addition Under a solid-state catalyst, Are a mercury art in the exhaust gas which performs reduction denitrification processing and subsequently performs liquid purification by the alkali lean solution, and mercury concentration is measured about the exhaust gas before this liquid purification. The mercury art in the exhaust gas which calculates the forecast of the outlet mercury concentration after liquid purification by being based on this mercury concentration, and is characterized by adjusting the amount of supply of the chlorination agent added in the preceding paragraph of reduction denitrification processing from the variation of this forecast and criteria outlet mercury concentration.

[Claim 3] The mercury art in the exhaust gas characterized by to be a mercury art in the exhaust gas which performs reduction denitrification processing for the exhaust gas containing nitrogen oxides, a sulfur oxide, and mercury under a solid-state catalyst after chlorination agent addition, and subsequently performs liquid purification by the alkali lean solution, to measure mercury concentration about the exhaust gas before this liquid purification and after desulfurization, and to adjust the amount of supply of the chlorination agent added in the preceding paragraph of reduction denitrification processing from the variation of this mercury concentration and criteria mercury concentration.

[Claim 4] The processing system of the exhaust gas characterized by to send the flow-control signal from the computing element which a chlorination agent is added from a chlorination agent feeder, denitrification processing is performed to the bottom of the solid-state catalyst of a reduction denitrification plant, it is the processing system of the exhaust gas which desulfurizes in the alkali lean solution in a wet desulfurizing plant, and the exhaust gas containing nitrogen oxides, a sulfur oxide, and mercury is equipped with the mercury concentration meter in the latter part of this wet desulfurizing plant,

and was connected to this mercury concentration meter, and a controller to this chlorination agent feeder.

## DETAILED DESCRIPTION

---

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of removing metal mercury effectively out of exhaust gas, in the system which desulfurizes a lot of exhaust gas in more detail about a smoke-eliminating art, i.e., the mercury removal approach in a smoke-eliminating processing system.

[0002]

[Description of the Prior Art] Harmful minute amount matter, such as mercury, exists in coal or heavy oil firing \*\*\*\*\*, and, generally removal is difficult for it in the present smoke-eliminating processing system. It is thought that mercury mainly exists by metal mercury (Hg) or the mercury chloride (HgCl<sub>2</sub>) in exhaust gas. Since HgCl<sub>2</sub> is easily absorbed by water, it is removable in a desulfurization absorption tower etc., but since the solubility to water is very low, metal mercury (Hg) is not absorbed in a desulfurization absorption tower, but has a possibility that it may be discharged from a chimney stack, as metal mercury vapour. Therefore, the activated-charcoal-absorption method, the sodium hypochlorite absorption process, etc. are conventionally used as an Hg removal technique.

[0003] The approach of blowing the end of activity charcoal powder into exhaust gas, and collecting with a bag filter as an activated-charcoal-absorption method, etc. is already put in practical use. However, there is no example mainly applied to mass gas, such as electric-power-plant exhaust gas, for dust incineration exhaust gas. Moreover, the approach of adding additives, such as sodium hypochlorite, directly to the feedwater or circulating water of the cooling water of a cooling tower, the lean solution of a desulfurization absorption tower, or a wet electrostatic precipitator is learned as a sodium hypochlorite absorption process. However, all add an additive to the major equipment of an offgas treatment plant, and have the concern from which the essential function is prevented with an additive. For example, since a cooling tower is low pH, by the wet electrostatic precipitator for which an oxidizer is needed in large quantities and which an oxidant generates in an absorption tower, a sulfurous acid oxidizes and it can consider that acidity becomes strong etc. Moreover, it is not mainly suitable for mass gas, such as electric-power-plant exhaust gas, for dust incineration exhaust gas.

[0004] On the other hand, since metal mercury cannot melt into water easily as described above, a desulfurizing plant will be passed, but if made to water solubility, it is removable with a desulfurizing plant. Then, in the denitrification plant with which the catalyst is filled up, it is possible to make removal possible with the desulfurizing plant of back wash by changing metal mercury into the mercury chloride which is easy to melt into water on this catalyst. That is, the smoke-eliminating art which injects into the preceding paragraph of a

denitrification plant the chlorination agents (hydrogen chloride etc.) which change metal mercury into a mercury chloride is effective. however, it became the corrosion causative agent of the gas duct in a system, or back-wash equipment to add the chlorination agent beyond the need, and it had the problem which finally shortens the life of a plant facility. Moreover, when only carrying out constant-rate impregnation of the chlorination agent, utility cost will increase. That is, although usually arranged after the denitrification plant in order of the air heater, the dust collector, the gas gas heater (heat exchanger), and the desulfurization absorption tower, in the heat exchanger to which cooling is performed especially, the effect of the corrosion and breakage on the equipment by the chlorination agent is large. since [ moreover, ] a chlorination agent will be mixed also in a desulfurization absorption tower -- the level of chlorine of a lean solution -- going up -- a column -- the corrosion and breakage of an inner metal part pose a problem. Furthermore, when the level of chlorine of a desulfurization absorption tower goes up, the problem of the oxidation degradation at the time of being desulfurization or the own fall of desulfurization engine performance arises, and system-wide degradation may be caused. Furthermore, with the increment in salt concentration, the fizz of a lean solution may increase and the increment in operation power may be brought about by the rise of absorption tower internal pressure loss.

[0005] [Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention persons were the mercury removal approaches in the smoke-eliminating processing system which can remove the mercury contained in mass gas, such as electric-power-plant exhaust gas, especially metal mercury vapour in view of the above-mentioned trouble, they controlled and adjusted the addition of the chlorination agent for mercury removal proper, and did not have a bad influence on back-wash equipment, but inquired wholeheartedly that the approach of enabling efficient operation and engine-performance maintenance of a system should develop. Consequently, this invention persons found out that this trouble was solved by carrying out monitoring of the mercury concentration continuously at the desulfurization absorption tower outlet which is after desulfurization, a dust collector outlet, or a reheater outlet rather than only introducing [ for example, ] a chlorination agent in the desulfurizing-plant preceding paragraph, and adding appropriately the chlorination agent of need 10 daily dose for it. This invention is completed from this standpoint.

[0006] [Means for Solving the Problem] This invention the exhaust gas containing nitrogen oxides, a sulfur oxide, and mercury after chlorination agent addition Namely, under a solid-state catalyst, Are a mercury art in the exhaust gas which performs reduction denitrification processing and subsequently performs liquid purification by the alkali lean solution, and mercury concentration is measured about the exhaust gas after this liquid purification. The forecast of the inlet-port mercury concentration before reduction denitrification processing is calculated by being based on this mercury concentration, and the mercury art in the exhaust gas characterized by adjusting the amount of supply of the chlorination agent added in the preceding paragraph of reduction denitrification processing from the variation

of this forecast and criteria inlet-port mercury concentration is offered. About the mercury density measurement in the exhaust gas after liquid purification, it is measurable also in the preceding paragraph of the wet dust catcher prepared in the back wash of a desulfurization absorption tower, a reheater, or which equipment of a chimney stack. Moreover, since a mercury chloride is removed even in a cooling tower when the cooling tower is being installed in the preceding paragraph of a desulfurization absorption tower besides a desulfurization absorption tower, it is measurable also in the preceding paragraph of the desulfurization absorption tower established in the latter part. Here, since inlet-port mercury concentration changes depending on a boiler load or a charcoal type, it considers as the mercury concentration beforehand measured for every charcoal type at the boiler outlet, or the mercury concentration computed from the mercury content in coal, and is expressed criteria inlet-port mercury concentration by the sum total of the concentration of metal mercury and each mercury chloride.

[0007] This invention moreover, the exhaust gas containing nitrogen oxides, a sulfur oxide, and mercury Are a mercury art in the exhaust gas which performs reduction denitrification processing under a solid-state catalyst after chlorination agent addition, and subsequently performs liquid purification by the alkali lean solution, and mercury concentration is measured about the exhaust gas before this liquid purification. The forecast of the outlet mercury concentration after liquid purification is calculated by being based on this mercury concentration, and the mercury art in the exhaust gas characterized by adjusting the amount of supply of the chlorination agent added in the preceding paragraph of reduction denitrification processing from the variation of this forecast and criteria outlet mercury concentration is offered. About the mercury density measurement in the exhaust gas before liquid purification, it is measurable also in the preceding paragraph of which equipment of a denitrification plant, an air heater (A/H), a heat exchanger, an electrostatic precipitator, or a desulfurizing plant. Here, although criteria outlet mercury concentration is outlet target mercury concentration, since the response delay of control usually exists, it is the value which deducted the deflection width of face of concentration to the upper limit of exhaust water silver concentration.

[0008] This invention furthermore, the exhaust gas containing nitrogen oxides, a sulfur oxide, and mercury Are a mercury art in the exhaust gas which performs reduction denitrification processing under a solid-state catalyst after chlorination agent addition, and subsequently performs liquid purification by the alkali lean solution, and mercury concentration is measured about the exhaust gas before this liquid purification and after desulfurization. The mercury art in the exhaust gas characterized by adjusting the amount of supply of the chlorination agent added in the preceding paragraph of reduction denitrification processing from the variation of this mercury concentration and criteria mercury concentration is offered. According to such an approach, the precision of a mercury concentration forecast can be raised by detecting the operating-duty signal of a boiler load, an electrostatic precipitator, and a desulfurizing plant.

[0009] This invention to moreover, the exhaust gas containing nitrogen oxides, a sulfur oxide, and mercury Add a chlorination agent from a chlorination agent feeder, and denitrification processing is performed to the bottom of the solid-state catalyst of a reduction denitrification plant. It is the processing system of the exhaust gas which desulfurizes in the alkali lean solution in a wet desulfurizing plant. The latter part of this wet desulfurizing plant is equipped with the mercury concentration meter, and the processing system of the exhaust gas characterized by sending the flow control signal from the computing element connected to this mercury concentration meter and a controller to this chlorination agent feeder is also offered. Here, in the above-mentioned computing element, it is based on the mercury concentration in the exhaust gas measured in front of the wet dust catcher, the reheater, or the chimney stack mainly after liquid purification, and the forecast of the inlet-port mercury concentration before reduction denitrification processing is calculated. Moreover, in the above-mentioned controller, a chlorination agent supply flow rate is adjusted with the deflection signal of the inlet-port mercury concentration computed with the above-mentioned computing element, and the criteria inlet-port mercury concentration set up beforehand.

[0010] according to such this invention, it sets to the mercury removal in the smoke-eliminating processing system which can remove the mercury contained in mass gas, such as electric-power-plant exhaust gas, especially metal mercury vapour, the addition of the hydrogen chloride for mercury removal is controlled and adjusted proper, and it does not have a bad influence on back-wash equipment, but efficient operation and engine-performance maintenance of a system are attained. specifically, the problem of the corrosion and breakage by chlorination agent addition of an excessive amount can be effectively prevented about equipments, such as an air heater prepared in denitrification plant back wash, a dust collector, a gas gas heater (heat exchanger), and a desulfurization absorption tower. Moreover, the oxidation engine performance and desulfurization engine performance in the case of desulfurization falling or the increment in fizz of a lean solution can be prevented by the level-of-chlorine rise of a desulfurization absorption tower, and the engine-performance maintenance or the improvement in the engine performance including the desulfurization engine performance in the whole system can be aimed at. Furthermore, according to this invention, the amount of supply of chlorination agents, such as a hydrogen chloride, can be optimized, and the utility cost for operation can be low controlled by reducing parts for superfluous addition.

[0011] [Embodiment of the Invention] In the offgas treatment of this invention, reduction denitrification processing is performed for the exhaust gas containing nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), a sulfur oxide (SO<sub>x</sub>), and mercury (Hg) under a solid-state catalyst after chlorination agent addition, and, subsequently an alkali lean solution performs liquid purification. And mercury concentration is measured about the exhaust gas of a front [ this liquid purification ] style and/or back wash, the forecast of the inlet-port mercury concentration before reduction denitrification processing or the outlet mercury concentration after desulfurization processing is calculated by being based on

this mercury concentration, and the amount of supply of the chlorination agent added in the preceding paragraph of reduction denitrification processing is adjusted from the variation of this forecast and criteria mercury concentration. While being able to make the chlorination agent to add act effective in metal mercury by this, the bad influence to the system by the chlorination agent of an excessive amount is avoidable.

[0012] As the addition control approach of the chlorination agent in this invention, the following three kinds can mainly be considered. Namely, the approach of detecting \*\* outlet mercury concentration and controlling by the deflection signal of the forecast of inlet-port mercury concentration, and inlet-port criteria concentration (the 1), \*\* How to detect the mercury concentration before desulfurization and control by the deflection signal of the forecast of outlet mercury concentration, and outlet criteria concentration (the 2), And it is the approach (the 3) of detecting front [ \*\* desulfurization ] mercury concentration and outlet mercury concentration, and controlling by both the deflection signal of the mercury concentration before desulfurization, and criteria inlet-port concentration, and the deflection signal with the forecast of the outlet mercury concentration computed from outlet mercury concentration and the mercury concentration before desulfurization. An example of the system at the time of using these approaches is shown in drawing 4 (the 1), drawing 5 (the 2), and drawing 6 (the 3), respectively. Hereafter, the concrete operation gestalt is explained to a detail about the art of this invention, referring to these accompanying drawings.

[0013] In gestalt (the 1) this invention of operation, reduction denitrification processing is performed for the exhaust gas containing NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, and mercury under a solid-state catalyst after chlorination agent addition, and, subsequently an alkali lean solution performs liquid purification. In case such an art is enforced, in the desulfurization absorption tower which is equipment in a system, exhaust gas contacts lean solutions, such as lime slurry circulation liquid, and SO<sub>x</sub> is absorbed and it is removed. Moreover, a mercury chloride (HgCl<sub>2</sub>) is also dissolved and removed by the above-mentioned lean solution among the mercury contained in exhaust gas. However, among mercury, in the usual state, since the solubility to water is very low, metal mercury (Hg) will not be removed by the lean solution, but will be contained in desulfurization exhaust gas as metal mercury vapour, and will pass through the desulfurization absorption tower 6. Then, in this invention, after adding a chlorination agent just before a desulfurizing plant and changing metal mercury into a water-soluble mercury chloride, it leads to a desulfurization absorption tower.

[0014] In this invention, addition of the chlorination agent 3 is usually just before denitrification processing. Although the catalyst in a reduction denitrification plant can consider various configurations, generally it is the oxidation catalyst of titania systems, such as a honeycomb configuration. And since metal mercury can be oxidized on this catalyst (about 90% or more), chlorination agents, such as a hydrogen chloride, are introduced into that preceding paragraph. That is, the solid-state catalyst in a denitrification plant is made to act also as a catalyst for changing metal mercury into a mercury

chloride at the same time it performs the operation as an original denitrification catalyst.

[0015] The outline of a system in case the art concerning the gestalt of this operation uses for drawing 1 is shown. In the system of drawing 1, after the exhaust gas which passed through the denitrification plant 2 prepared in the back wash of a boiler 1 passes through an air heater (A/H) 3, the heat exchanger 5 which collects heat energy, and a dust catcher 4, it is introduced into the desulfurization absorption tower 6. Here, a dust catcher 4 is not especially limited that what is necessary is just that for which dust can be rough-collected, before introducing exhaust gas into the desulfurization absorption tower 6. Moreover, 2 columns, a type desulfurizing plant, a desulfurizing plant which installed the cooling tower in the preceding paragraph of an absorption tower generally used by smoke-eliminating processing are sufficient as de\*\*\*\*\* 6, and it is not limited especially. In the desulfurization system by the above wet methods, the wet dust catcher 7, the reheater 8, etc. are formed in the back wash of the desulfurization absorption tower 6, and exhaust gas is emitted into atmospheric air from a chimney stack 9 through these equipments. Here, in a reheater 8, the combustion gas which carried out the temperature fall is heated with the heat energy collected by the heat exchanger 5 of the desulfurization absorption tower 6 preceding paragraph. This is because there is a problem which the white smoke by the steam generates when the exhaust gas which carried out the temperature fall is emitted from a chimney stack as it is. So, in case a combustion gas is emitted, the gas after purification is heated, discharging, after making it elevated-temperature gas is performed, and the heat exchanger 8 which supplies heat is formed in the desulfurizing-plant 6 latter part of a facility of a wet method.

[0016] And with the gestalt of this operation, as shown in drawing 1, the chlorination agent feeder 3 is installed in the passage from the boiler 1 to the reduction denitrification plant 2. Moreover, it also has the ammonia injection equipment (not shown) which usually pours into exhaust gas  $\text{NH}_3$  supplied from the ammonia tank 3. The exhaust gas from a boiler 1 is introduced to the reduction denitrification plant 2. As for the exhaust gas with which  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ , etc. were poured in, Metal Hg oxidizes to  $\text{HgCl}_2$  under  $\text{HCl}$  existence at the same time the reaction of  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}_x$  is performed in a reduction denitrification plant. After an electrical dust precipitator 8 removes a smoke dust through an air heater 3 and heat exchanger 5 grade, removal of  $\text{HgCl}_2$  is performed to the removal and coincidence of  $\text{SO}_2$  in exhaust gas by the wet desulfurizing plant 9. Although superfluous  $\text{HCl}$  is contained in the exhaust gas which came out of the reduction denitrification plant, since it is absorbed by alkali water solutions, such as milk of lime, with a desulfurizing plant, it does not discharge from a chimney stack. Although this invention is the offgas treatment approach which adds a chlorination agent to the style side before a denitrification plant in the offgas treatment approach that remove  $\text{NO}_x$  in exhaust gas by the reduction denitrification plant, and the wet desulfurizing plant which uses an ant potash lean solution as an absorbent removes  $\text{SO}_2$   $\text{NH}_3$  is required because of denitrification, and even if it does not add  $\text{NH}_3$  in the style of before a reduction denitrification plant, it is possible to convert

mercury into a chloride by the chlorination agent under existence of the catalyst of a reduction denitrification plant, and to remove mercury with a wet desulfurizing plant. The exhaust gas with which Hg was removed in the desulfurization absorption tower 6 is introduced into a reheater 8, is heated by the heat energy collected by the heat exchanger 5, and is discharged from a chimney stack 9.

[0017] Thus, in this invention, after adding a chlorination agent to exhaust gas, it processes under a solid-state catalyst and the mercury in the exhaust gas changed into water solubility is removed by liquid purification down stream processing. However, depending on the amount which supplies a chlorination agent, metal mercury will remain mostly and will be discharged, or there are too few additions, and serious problems, such as piping and corrosion / desulfurization performance degradation of equipment, may arise. [ too ] So, with the gestalt of this operation, the amount of supply of a chlorination agent measures mercury concentration about the exhaust gas after liquid purification, calculates the forecast of the inlet-port mercury concentration in the inlet port of reduction denitrification processing based on mercury concentration, and adjusts the amount added in the preceding paragraph of reduction denitrification processing from the variation of a forecast and the already set-up criteria inlet-port mercury concentration.

[0018] The addition control approach in the case of using a hydrogen chloride as a chlorination agent about mercury removal is explained here. The following type can express oxidation reaction of the mercury by the hydrogen chloride.

$\text{Hg} + 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  Although it cannot adjust since it depends for  $\text{O}_2$  and Hg concentration on a boiler load, a charcoal type, etc. supposing the oxidation rate to the mercury chloride of  $\text{H}_2\text{O}$  mercury can express with  $\text{rox} = k_p \text{Hg}_{\text{in}} a - p_{\text{O}_2}^b$  and  $p_{\text{HCl}}^c$ , the rate which oxidizes mercury to a mercury chloride can be adjusted by making the amount of supply of HCl fluctuate. For example, when it assumes that the mercury in coal-fired \*\*\*\*\* exists by the dimorphism voice of  $\text{Hg}_0$  and  $\text{HgCl}_2$ , outlet mercury concentration can be expressed with the following formulas (1).

[0019]  $p_{\text{ToHgout}} = p_{\text{ToHgin}} - [p_{\text{Hgin}} (1 - \text{eta}_{\text{ox}}) + \text{eta}_{\text{Hg}} + (p_{\text{Hgin}} - \text{eta}_{\text{ox}} + p_{\text{HgCl}_2\text{inch}}) - \text{eta}_{\text{HgCl}_2}] \div (1 - p_{\text{ToHgin}})$  All inlet-port mercury partial pressures  $p_{\text{ToHgout}}$  : All outlet mercury partial pressures  $p_{\text{Hgin}}$  : Inlet-port  $\text{Hg}_0$  partial-pressure  $p_{\text{HgCl}_2\text{inch}}$  : Inlet-port  $\text{HgCl}_2$  partial-pressure  $\text{eta}_{\text{ox}}$  : oxidation quotient  $\text{eta}_{\text{Hg}}$  of :metal mercury : Elimination factor  $\text{eta}_{\text{HgCl}_2}$  in the smoke-eliminating processing system of metal mercury : the elimination factor in the smoke-eliminating processing system of a mercury chloride -- here, the mercury partial pressure of an inlet port changes depending on a boiler load and a charcoal type. Moreover, the elimination factor of the mercury in a smoke-eliminating processing system is an elimination factor in a dust catcher, a desulfurization absorption tower, etc., and it depends for it also on these service conditions.

[0020] Generally, since elimination factor  $\text{eta}_{\text{Hg}}$  of metal mercury  $\text{Hg}_0$  is lower than elimination factor  $\text{eta}_{\text{HgCl}_2}$  of a mercury chloride  $\text{HgCl}_2$ , if metal



mercury can be more mostly oxidized to a mercury chloride, its mercury elimination factor as a smoke-eliminating processing system will improve. Moreover, since oxidation quotient of metal mercury is dependent on whenever [ HCl amount-of-supply catalyst fill, and catalyst temperature ] etc., it can improve the oxidation quotient of metal mercury by making the HCl amount of supply increase. So, the oxidation quotient of the amount-of-supply metallurgy group mercury of a chlorination agent is controlled by the gestalt of this operation using the system shown in drawing 4 .

[0021] The outlet mercury concentration A is detected in the part of either desulfurization absorption tower outlet 11a (when the cooling tower is prepared, a cooling tower outlet is sufficient), wet dust catcher outlet 11b or reheater outlet 11c, and the forecast of inlet-port mercury concentration is computed with a computing element 15 from the mercury elimination factor (elimination factor in each device) in the supply flow rate and smoke-eliminating processing system of a chlorination agent (HCl). The above-mentioned forecast Y is compared with the criteria inlet-port mercury concentration set up beforehand by a charcoal type and the boiler load signal X, and the flow rate command Z of the chlorination agent by the controller 16 is sent to the chlorination agent supply valve 10 as a signal from the variation by them. The amount of supply of the chlorination agent 3 is controlled by adjustment of the chlorination agent supply valve 10 by the proper flow rate. Thus, by inputting the boiler load signal X into the outlet Hg concentration prediction computing element 15, it can respond also to a boiler load effect and the load flattery delay by the detection delay of outlet mercury concentration can be prevented. Moreover, since it is dependent on the service condition of an electrostatic precipitator or a desulfurizing plant, the elimination factor of each mercury compound in a smoke-eliminating processing system may also have the mode which computes more accurate prediction mercury concentration in inputting into field strength etc. by the service condition of an electrostatic precipitator or a desulfurizing plant, for example, an electrostatic precipitator, and inputting signals, such as the amount of circulating flow, into a computing element 15 in a desulfurizing plant, and controls a chlorination agent supply flow rate. It can respond also to service-condition fluctuation with an electrostatic precipitator or a desulfurizing plant by this, and can control to a more proper flow rate.

[0022] Target exhaust gas is heating furnace exhaust gas, such as boiler exhaust gas, such as a thermal power station which burns the fuel containing sulfur and mercury, such as coal and heavy oil, and works, or metal works, a petroleum refinery, and petrochemical works, in this invention, NO<sub>x</sub> concentration is usually low and there are many discharges containing a carbon dioxide, oxygen, SO<sub>x</sub>, \*\*\*\*\*, or moisture. The reduction denitrification approach used by this invention is the approach of using ammonia for a reducing agent and usually returning NO<sub>x</sub> in exhaust gas to nitrogen under existence of a solid-state catalyst. Impregnation of ammonia is performed by the conventional approach. What supported noble metals, such as metallic oxides, such as V, W, Mo, nickel, Co, Fe, Cr, Mn, and Cu, a sulfate, or Pt, Ru, Rh, Pd, Ir, or such mixture to the titania which is support, a silica, zirconias,

those multiple oxides, or a zeolite can be used for the solid-state catalyst used for reduction denitrification by this invention.

[0023] The chlorination agent used by this invention says that to which the mercury in exhaust gas generates  $\text{HgCl}_2$  or  $\text{HgCl}$  in response to the bottom of existence of the above-mentioned catalyst with a mercury chlorination agent, for example, the amine salts of a hydrogen chloride ( $\text{HCl}$ ), an ammonium chloride, chlorine, a hypochlorous acid, hypochlorous-acid ammonium, a chlorous acid, chlorous-acid ammonium, a chloric acid, chloric-acid ammonium, perchloric acid, an ammonium perchlorate, and the other above-mentioned acids, other salts, etc. are mentioned. Addition of a hydrogen chloride may use a hydrogen chloride as drugs, and may use the hydrochloric acid which is a water solution. As a hydrochloric acid, although there is especially no limit of concentration, it is illustrated from concentrated hydrochloric acid even to about 5% of dilute hydrochloric acid, for example. As equipment which adds a hydrogen chloride to exhaust gas, the metering pump for some drug solutions can be used from the former. As for addition of salts, such as an ammonium chloride, it is desirable to use the water solution of salts. Addition of a chlorination agent may be before the ammoniation to exhaust gas, or may be the back. Conventional equipment can be used as a wet desulfurizing plant. As a lean solution used for liquid purification, the water solution (alkali lean solution) of absorbents, such as a calcium carbonate, a calcium oxide, a calcium hydroxide, sodium carbonate, and caustic alkali of sodium, is mentioned.

[0024] Generally, as an amount of the metal mercury in exhaust gas, it is about 3.N about 10microg/m at the outlet of a boiler, and is several about 3.Nmicrog/m in a chimney stack. And there are some which have already contained the hydrogen chloride by the concentration of about about 10-30 ppm to some extent depending on target exhaust gas like coal-fired \*\*\*\*\*. Therefore, since the residual metal mercury concentration after the denitrification plant by difference of these object exhaust gas also differs in adding a constant rate, it is difficult to remove the evil by excessive-amount addition. Since according to this invention the mercury concentration after the mercury chloride removal by the desulfurization absorption tower is measured and the chlorination agent of the proper amount which should be added is supplied, even if there are a class of object exhaust gas and modification of a component, an excessive amount is not supplied and the bad influence to a system can be avoided. Moreover, the utility cost for [ a constant rate ] operation compared with the case where it always adds can be held down as low as possible. When about 10-100 ppm is added constant-rate at any time to exhaust gas as concentration of the chlorination agent specifically added by the exhaust gas which used coal or a fuel oil for the fuel, by performing the operation control of this invention, the amount of supply is changed among about 30 - 50%, and positive mercury removal is attained. By this, since a chlorination agent addition is reducible 50 to 70%, it leads to a large cost cut.

[0025] An example of the system which the art concerning the gestalt of this operation uses for gestalt (the 2) drawing 5 of operation is shown. Although add a chlorination agent from a chlorination agent feeder, denitrification

processing is performed to the bottom of the solid-state catalyst of a reduction denitrification plant, and it desulfurizes in the alkali lean solution in a wet desulfurizing plant to the exhaust gas containing nitrogen oxides, a sulfur oxide, and mercury and is the same as the processing system of the gestalt (the 1) of the above-mentioned implementation as an offgas treatment system, the control approaches of chlorination agent addition differ. The mercury concentration B before desulfurization is detected in ones, such as a denitrification-plant inlet port, an A/H inlet port, a heat exchanger inlet port, and a dust collector inlet port, of parts (desulfurizing-plant preceding paragraph), an outlet mercury concentration forecast is computed and a chlorination agent supply flow rate controls by the gestalt of this operation like the gestalt (the 1) of the above-mentioned implementation from a deflection signal with the criteria outlet mercury concentration (outlet mercury concentration desired value) set up beforehand from the elimination factor (elimination factor in each device) of a chlorination agent flow rate and a smoke-eliminating processing system. An outlet mercury concentration forecast is computed based on the above-mentioned (1) formula. Here, when controlling based on the measurement result of dust collector outlet concentration, an outlet mercury concentration forecast is computed by deducting the mercury elimination factor in a dust collector 4 from the mercury elimination factor ( $\eta_{\text{Hg}}$ ,  $\eta_{\text{HgCl}_2}$ ) in the smoke-eliminating processing system set up beforehand.

[0026] In the system of the gestalt of this operation, the preceding paragraph of a wet desulfurizing plant is equipped with the mercury concentration meter in one of the above-mentioned detection parts, and the flow control signal Z from the computing element 15 connected to this mercury concentration meter and a controller 16 is sent to a chlorination agent feeder. Thereby, a proper quantity of a chlorination agent can be added to exhaust gas in the style before a denitrification plant. Moreover, by inputting a boiler load signal, and a dust collector and the operation signal in a desulfurizing plant into the outlet mercury concentration prediction computing element 15, it can respond also to a boiler load effect or service-condition fluctuation of a dust collector and a desulfurizing plant, and the load flattery delay by the detection delay of outlet mercury concentration can be prevented.

[0027] An example of the system which the art concerning the gestalt of this operation uses for gestalt (the 3) drawing 6 of operation is shown. As an offgas treatment system, a chlorination agent is added from a chlorination agent feeder to exhaust gas, denitrification processing is performed to the bottom of the solid-state catalyst of a reduction denitrification plant, and it desulfurizes in the alkali lean solution in a wet desulfurizing plant, and is the same as the processing system of the gestalt (the 1) of the above-mentioned implementation. With the gestalt of this operation, the mercury concentration B before desulfurization is detected like the gestalt (the 2) of the above-mentioned implementation in ones, such as a denitrification plant inlet port, an A/H inlet port, a heat exchanger inlet port, and a dust collector inlet port, of parts (desulfurizing-plant preceding paragraph). On the other hand, the outlet mercury concentration A is detected in one of parts, such as a desulfurizing-plant outlet (when there is a cooling tower, a cooling tower outlet is sufficient),

a wet dust precipitator outlet, and a reheater outlet.

[0028] Subsequently, in a computing element 15, from the deflection signal of the criteria inlet-port mercury concentration set up with the boiler load or the charcoal type, and the mercury concentration before desulfurization, and a chlorination agent flow rate and the elimination factor (elimination factor in each device) of a smoke-eliminating processing system, an outlet mercury concentration forecast is computed and a chlorination agent supply flow rate is controlled by the chlorination agent feeder through a controller 16 from a deflection signal with the criteria outlet mercury concentration (outlet mercury concentration desired value) set up beforehand. Moreover, by inputting a boiler load signal and the operation signal in a dust collector and a desulfurizing plant into the mercury concentration prediction computing element 15, it can respond also to a boiler load effect or service-condition fluctuation of a dust collector and a desulfurizing plant, and the load flattery delay by the detection delay of mercury concentration can be prevented. Although the following experiments were conducted in order to check the adjustment effectiveness of the addition chlorination agent in this invention, this invention is not limited at all by the publication of these examples.

[0029] [Example] Based on the monitor result of continuation mercury 14 [ a total of ], the experiment which adjusts the amount of the hydrogen chloride to supply was conducted using the testing device of example 1 drawing 2 . In the testing device of this example, in order to investigate the optimum dose of the hydrogen chloride to add, in the preceding paragraph of the denitrification catalyst 13, the mercury feeder 12 is formed from the need of carrying out adjustable [ of the mercury concentration contained in exhaust gas ]. For whenever [ 8000h<sup>-1</sup> and catalyst temperature ], as a test condition, 300-360 degrees C and mercury concentration were [ capacity / 280m<sup>3</sup> N/h (w) and the denitrification catalyst SV / 10 - 100microg/m<sup>3</sup>N and desulfurization absorption tower temperature ] 50 degrees C.

[0030] In this example, by the mercury feeder 12, set inlet-port mercury concentration in exhaust gas to 100microg/m<sup>3</sup>N, and it was made to change to 30microg/m<sup>3</sup>N after fixed time amount progress, and, subsequently to 3 100microg [ /m ] N, returned again. Without making it change, as the amount of supply of the hydrogen chloride 3 which is a chlorination agent was set to 100 ppm which is fixed concentration, it was operated. The desired value of outlet mercury concentration is 3 15microg [ /m ] fixed N. In the meantime, outlet mercury concentration was measured with continuation mercury 14 [ a total of ]. The result at the time of using the system shown in drawing 4 in the gestalt (the 1) of operation is shown in the graph of drawing 3 . From this result, it was checked that the measured value of outlet mercury concentration is changing similarly according to the increase and decrease of change of inlet-port mercury concentration. Therefore, outlet mercury concentration may be less than the above-mentioned desired value, and the case where the amount of supply of a hydrogen chloride was superfluous existed. If aging of addition concentration which avoids the overage of such a chlorination agent is shown, it will become like the dotted line of drawing 3 . It became clear that target outlet mercury concentration can be adjusted by grasping inlet-port

mercury concentration and adjusting the amount of the chlorination agent to add from this example. Moreover, the result at the time of using the system which shows the result at the time of using the system shown in drawing 5 of the gestalt (the 2) of operation on the same conditions to drawing 7 at drawing 6 of the gestalt (the 3) of operation is shown in drawing 8 .

[0031] [Effect of the Invention] according to this invention, it sets to the mercury removal in the smoke-eliminating processing system which can remove the mercury contained in mass gas, such as electric-power-plant exhaust gas, especially metal mercury vapour, the addition of the hydrogen chloride for mercury removal is controlled and adjusted proper, and it does not have a bad influence on back-wash equipment, but efficient operation and engine-performance maintenance of a system are attained. according to this invention, the problem of the corrosion and breakage by chlorination agent addition of an excessive amount can be effectively prevented about equipments, such as an air heater prepared in denitrification plant back wash, a dust collector, a gas gas heater (heat exchanger), and a desulfurization absorption tower. The problem of the corrosion of a heat exchanger that cooling is performed especially, and the problem of the corrosion and breakage of the metal part by the level of chlorine of a lean solution going up by a hydrogen chloride being mixed in a desulfurization absorption tower are avoidable. Moreover, the oxidation engine performance and desulfurization engine performance in the case of desulfurization falling or the increment in fizz of a lean solution can be prevented by the level-of-chlorine rise of a desulfurization absorption tower, and engine-performance maintenance and improvement in the whole system including the desulfurization engine performance can be aimed at. Furthermore, according to this invention, the amount of supply of chlorination agents, such as a hydrogen chloride, can be optimized, and the utility cost for operation can be low controlled by reducing parts for superfluous addition.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-198434  
(P2001-198434A)

(43) 公開日 平成13年7月24日 (2001.7.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 0 1 D 53/64		B 0 1 D 53/34	1 3 6 A 4 D 0 0 2
53/34	Z A B		Z A B 4 D 0 4 8
53/86		53/36	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-8703 (P2000-8703)

(22) 出願日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 本城 新太郎

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 高品 徹

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(74) 代理人 100099623

弁理士 奥山 尚一 (外2名)

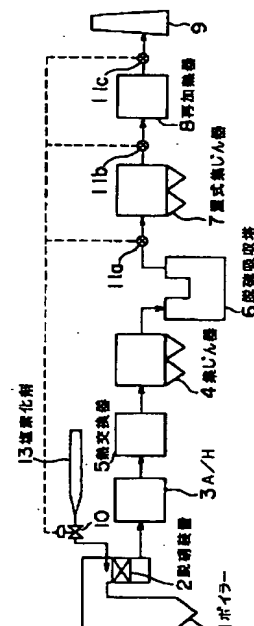
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス中の水銀処理方法および排ガスの処理システム

(57) 【要約】

【課題】 水銀を除去することが可能な排煙処理方法であって、システム内の装置に悪影響を与えず、効率的な運転・性能維持を可能にする方法を提供する。

【解決手段】 窒素酸化物、硫黄酸化物および水銀を含む排ガスを、塩素化剤添加後に固体触媒下、還元脱硝処理を行い、次いでアルカリ吸収液によって湿式脱硫を行う排ガス中の水銀処理方法であって、該湿式脱硫後の排ガスについて水銀濃度を測定して、該水銀濃度に基づいて還元脱硝処理前における入口水銀濃度の予測値を計算し、該予測値と基準入口水銀濃度との変化量から、還元脱硝処理の前段で添加する塩素化剤の供給量を調整する排ガス中の水銀処理方法、並びに、排ガスの処理システム。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素酸化物、硫黄酸化物および水銀を含む排ガスを、塩素化剤添加後に固体触媒下、還元脱硝処理を行い、次いでアルカリ吸収液によって湿式脱硫を行う排ガス中の水銀処理方法であって、該湿式脱硫後の排ガスについて水銀濃度を測定して、該水銀濃度に基づいて還元脱硝処理前における入口水銀濃度の予測値を計算し、該予測値と基準入口水銀濃度との変化量から、還元脱硝処理の前段で添加する塩素化剤の供給量を調整することを特徴とする排ガス中の水銀処理方法。

【請求項2】 窒素酸化物、硫黄酸化物および水銀を含む排ガスを、塩素化剤添加後に固体触媒下、還元脱硝処理を行い、次いでアルカリ吸収液によって湿式脱硫を行う排ガス中の水銀処理方法であって、該湿式脱硫前の排ガスについて水銀濃度を測定して、該水銀濃度に基づいて湿式脱硫後における出口水銀濃度の予測値を計算し、該予測値と基準出口水銀濃度との変化量から、還元脱硝処理の前段で添加する塩素化剤の供給量を調整することを特徴とする排ガス中の水銀処理方法。

【請求項3】 窒素酸化物、硫黄酸化物および水銀を含む排ガスを、塩素化剤添加後に固体触媒下、還元脱硝処理を行い、次いでアルカリ吸収液によって湿式脱硫を行う排ガス中の水銀処理方法であって、該湿式脱硫前および脱硫後の排ガスについて水銀濃度を測定して、該水銀濃度と基準水銀濃度との変化量から、還元脱硝処理の前段で添加する塩素化剤の供給量を調整することを特徴とする排ガス中の水銀処理方法。

【請求項4】 窒素酸化物、硫黄酸化物および水銀を含む排ガスに、塩素化剤供給装置から塩素化剤を添加し、還元脱硝装置の固体触媒下に脱硝処理を行って、湿式脱硫装置内のアルカリ吸収液にて脱硫を行う排ガスの処理システムであって、該湿式脱硫装置の後段に水銀濃度計が備えられており、該水銀濃度計に接続された演算器および調節器からの流量調整信号を該塩素化剤供給装置に送ることを特徴とする排ガスの処理システム。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排煙処理方法、即ち排煙処理システム内の水銀除去方法に関し、さらに詳しくは、多量な排ガスを脱硫するシステムにおいて、排ガス中から金属水銀を有効に除去する方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】石炭や重質油焚き排ガス中には水銀等の有害微量物質が存在しており、現状の排煙処理システムにおいては一般に除去が困難である。水銀は、主に排ガス中に金属水銀(Hg)あるいは塩化水銀(HgCl<sub>2</sub>)で存在すると考えられている。HgCl<sub>2</sub>は、水に容易に吸収されるため、脱硫吸収塔などで除去することができるが、金属水銀(Hg)は水への溶解度が極めて低いために、脱硫吸収塔で吸収されず、金属水銀蒸気と

して、煙突より排出されるおそれがある。そのため、従来はHg除去技術として、活性炭吸着法や、次亜塩素酸ソーダ吸収法などが用いられている。

【0003】活性炭吸着法としては、排ガス中に活性炭粉末を吹き込んでバグフィルターで回収する方法等が既に実用化されている。しかし、主にゴミ焼却排ガスを対象として、発電所排ガス等の大容量ガスに適用した例はない。また、次亜塩素酸ソーダ吸収法として、例えば、冷却塔の冷却水あるいは脱硫吸収塔の吸収液、または、湿式電気集じん機の供給水あるいは循環水に、次亜塩素酸ソーダなどの添加剤を直接添加する方法が知られている。しかし、いずれも、排ガス処理プラントの主要機器に添加剤を加えるものであり、添加剤によって、その本質的な機能が阻害される懸念がある。例えば、冷却塔は低pHであることから酸化剤が大量に必要なため、吸収塔では過酸化物質が生成する、湿式電気集じん機では亜硫酸が酸化され酸性が強くなるなどが考えられる。また、主にゴミ焼却排ガスを対象としており、発電所排ガス等の大容量ガスに適していない。

【0004】一方、上記したように金属水銀は水に溶けにくいので、脱硫装置を通過してしまうが、水溶性にできれば脱硫装置で除去可能である。そこで、触媒が充填されている脱硝装置において、該触媒上で金属水銀を、水に溶けやすい塩化水銀に変換することにより、後流の脱硫装置で除去可能とすることが考えられる。すなわち、脱硝装置の前段に、金属水銀を塩化水銀に変換する塩素化剤(塩化水素等)を注入する排煙処理方法が有効である。しかしながら、必要以上の塩素化剤を添加することは、システム中の煙道や後流装置の腐食原因物質となってしまう、最終的にはプラント設備の寿命を短くしてしまう問題があった。また、塩素化剤を単に一定量注入する場合には、ユーティリティコストが増大してしまう。すなわち、脱硝装置後には、通常、エアヒーター、集塵器、ガスガスヒーター(熱交換器)、脱硫吸収塔の順に配置されているが、特に、冷却が行われる熱交換器において塩素化剤による装置の腐食・破損への影響が大きい。また、脱硫吸収塔においても、塩素化剤が混入されてしまうため、吸収液の塩素濃度が上昇してしまう、塔内の金属部分の腐食・破損が問題となる。さらに、脱硫吸収塔の塩素濃度が上昇すると、脱硫の際の酸化性能低下、または脱硫性能自身の低下という問題が生じてしまい、システム全体の性能低下を引き起こしかねない。さらに、塩濃度の増加に伴い、吸収液の発泡性が増加し、吸収塔内圧損の上昇により、運転動力の増加をもたらし可能性もある。

##### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記問題点に鑑み、発電所排ガス等の大容量ガスに含有する水銀、特に金属水銀蒸気を除去することが可能な排煙処理システム内の水銀除去方法であって、水銀除去のための

塩素化剤の添加量を適正に制御・調整して、後流装置に悪影響を与えず、システムの効率的な運転および性能維持を可能にする方法を開発すべく、鋭意検討した。その結果、本発明者らは、塩素化剤を単に脱硫装置前段で導入するのではなく、例えば脱硫後である脱硫吸収塔出口、集塵器出口、あるいは、再加熱器出口等において、水銀濃度を連続的にモニタリングして、そのための必要十分量の塩素化剤を適切に添加することによって、かかる問題点が解決されることを見出した。本発明は、かかる見地より完成されたものである。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、窒素酸化物、硫黄酸化物および水銀を含む排ガスを塩素化剤添加後に固体触媒下、還元脱硝処理を行い、次いでアルカリ吸収液によって湿式脱硫を行う排ガス中の水銀処理方法であって、該湿式脱硫後の排ガスについて水銀濃度を測定して、該水銀濃度に基づいて還元脱硝処理前における入口水銀濃度の予測値を計算し、該予測値と基準入口水銀濃度との変化量から、還元脱硝処理の前段で添加する塩素化剤の供給量を調整することを特徴とする排ガス中の水銀処理方法を提供するものである。湿式脱硫後の排ガスにおける水銀濃度測定については、脱硫吸収塔の後流に設けられる湿式集じん器、再加熱器または煙突のいずれの装置の前段においても測定可能である。また、塩化水銀は脱硫吸収塔の他、脱硫吸収塔の前段に冷却塔を設置している場合には冷却塔でも取り除かれるので、その後段に設けられる脱硫吸収塔の前段においても測定可能である。ここで、基準入口水銀濃度とは、入口水銀濃度がボイラ負荷や炭種に依存して変化するため、炭種毎にあらかじめボイラ出口で測定された水銀濃度、あるいは石炭中の水銀含有量から算出した水銀濃度とし、金属水銀と塩化水銀それぞれの濃度の合計で表される。

【0007】また、本発明は、窒素酸化物、硫黄酸化物および水銀を含む排ガスを、塩素化剤添加後に固体触媒下、還元脱硝処理を行い、次いでアルカリ吸収液によって湿式脱硫を行う排ガス中の水銀処理方法であって、該湿式脱硫前の排ガスについて水銀濃度を測定して、該水銀濃度に基づいて湿式脱硫後における出口水銀濃度の予測値を計算し、該予測値と基準出口水銀濃度との変化量から、還元脱硝処理の前段で添加する塩素化剤の供給量を調整することを特徴とする排ガス中の水銀処理方法を提供するものである。湿式脱硫前の排ガスにおける水銀濃度測定については、脱硝装置、エアヒーター(A/H)、熱交換器、電気集塵機または脱硫装置のいずれの装置の前段においても、測定可能である。ここで、基準出口水銀濃度とは、出口目標水銀濃度であるが、通常制御の応答遅れが存在するため、排出水銀濃度の上限値に対して濃度の振れ幅を差し引いた値である。

【0008】さらに、本発明は、窒素酸化物、硫黄酸

物および水銀を含む排ガスを、塩素化剤添加後に固体触媒下、還元脱硝処理を行い、次いでアルカリ吸収液によって湿式脱硫を行う排ガス中の水銀処理方法であって、該湿式脱硫前および脱硫後の排ガスについて水銀濃度を測定して、該水銀濃度と基準水銀濃度との変化量から、還元脱硝処理の前段で添加する塩素化剤の供給量を調整することを特徴とする排ガス中の水銀処理方法を提供するものである。このような方法によれば、ボイラ負荷や電気集塵機、脱硫装置の運転負荷信号をも検出することにより、水銀濃度予測値の精度を向上させることができる。

【0009】また、本発明は、窒素酸化物、硫黄酸化物および水銀を含む排ガスに、塩素化剤供給装置から塩素化剤を添加し、還元脱硝装置の固体触媒下に脱硝処理を行って、湿式脱硫装置内のアルカリ吸収液にて脱硫を行う排ガスの処理システムであって、該湿式脱硫装置の後段に水銀濃度計が備えられており、該水銀濃度計に接続された演算器および調節器からの流量調整信号を該塩素化剤供給装置に送ることを特徴とする排ガスの処理システムをも提供するものである。ここで、上記演算器では、主として、湿式脱硫の後、湿式集じん器、再加熱器もしくは煙突の前で測定した排ガス中の水銀濃度に基づき、還元脱硝処理前における入口水銀濃度の予測値を計算する。また上記調節器では、上記演算器で算出した入口水銀濃度とあらかじめ設定した基準入口水銀濃度との偏差信号により塩素化剤供給流量を調節する。

【0010】このような本発明によれば、発電所排ガス等の大容量ガスに含有する水銀、特に金属水銀蒸気を除去することが可能な排煙処理システム内の水銀除去において、水銀除去のための塩化水素の添加量を適正に制御・調整して、後流装置に悪影響を与えず、システムの効率的な運転および性能維持が可能となる。具体的には、脱硝装置後流に設けられるエアヒーター、集塵器、ガスガスヒーター（熱交換器）、脱硫吸収塔等の装置について、過剰量の塩素化剤添加による腐食・破損の問題を有効に防止できる。また、脱硫吸収塔の塩素濃度上昇によって、脱硫の際の酸化性能や脱硫性能が低下すること、または吸収液の発泡性増加を防止して、脱硫性能を含めたシステム全体の性能維持あるいは性能向上を図ることができる。さらに、本発明によれば、塩化水素等の塩素化剤の供給量を最適化し、過剰な添加分を削減することで、運転に際してのユーティリティコストを低く抑制することができる。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の排ガス処理では、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )、硫黄酸化物( $\text{SO}_x$ )および水銀(Hg)を含む排ガスを塩素化剤添加後に固体触媒下、還元脱硝処理を行い、次いでアルカリ吸収液によって湿式脱硫を行う。そして、この湿式脱硫の前流および／または後流の排ガスについて水銀濃度を測定して、該水銀濃度



に基づいて還元脱硝処理前における入口水銀濃度、若しくは、脱硫処理後の出口水銀濃度の予測値を計算し、該予測値と基準水銀濃度との変化量から、還元脱硝処理の前段で添加する塩素化剤の供給量を調整する。これによって、添加する塩素化剤を金属水銀に有効に作用させることができるとともに、過剰量の塩素化剤によるシステムへの悪影響を回避できる。

【0012】本発明における塩素化剤の添加量制御方法としては、主に以下の3通りが考えられる。すなわち、①出口水銀濃度を検出し、入口水銀濃度の予測値と入口基準濃度との偏差信号で制御する方法（その1）、②脱硫前水銀濃度を検出し、出口水銀濃度の予測値と出口基準濃度との偏差信号で制御する方法（その2）、および、③脱硫前水銀濃度および出口水銀濃度を検出し、脱硫前水銀濃度と基準入口濃度の偏差信号、及び、出口水銀濃度と脱硫前水銀濃度から算出した出口水銀濃度の予測値との偏差信号の両方で制御する方法（その3）である。これらの方法を用いた場合のシステムの一例を、図4（その1）、図5（その2）、図6（その3）にそれぞれ示す。以下、本発明の処理方法について、これらの添付図面を参照しながら、その具体的な実施形態を詳細に説明する。

#### 【0013】実施の形態（その1）

本発明では、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ および水銀を含む排ガスを、塩素化剤添加後に固体触媒下、還元脱硝処理を行い、次いでアルカリ吸収液によって湿式脱硫を行う。このような処理方法を実施する際、システム内の装置である脱硫吸収塔においては、排ガスは石灰スラリー循環液などの吸収液と接触して $\text{SO}_x$ が吸収、除去される。また、排ガス中に含まれる水銀のうち塩化水銀（ $\text{HgCl}_2$ ）も上記吸収液に溶解、除去される。しかし、水銀のうち金属水銀（ $\text{Hg}$ ）は、通常の間では水への溶解度が極めて低いため、吸収液で除去されず、金属水銀蒸気として脱硫排ガスに含有し、脱硫吸収塔6を通過してしまう。そこで、本発明においては、脱硫装置の直前で塩素化剤を添加し、金属水銀を水溶性の塩化水銀に変換してから、脱硫吸収塔に導くものである。

【0014】本発明では、通常、塩素化剤3の添加は脱硝処理の直前である。還元脱硝装置内の触媒は種々の形状が考えられるが、一般的にはハニカム形状等のチタニア系の酸化触媒である。そして、この触媒上で金属水銀を酸化できるため（約90%以上）、その前段に塩化水素等の塩素化剤を導入する。つまり、脱硝装置内の固体触媒は、本来の脱硝触媒としての作用を行うと同時に、金属水銀を塩化水銀に変換するための触媒としても作用させる。

【0015】図1に、本実施の形態に係る処理方法の用いる場合のシステムの概略を示す。図1のシステムでは、ボイラー1の後流に設けられた脱硝装置2を経た排

ガスは、エアヒーター（A/H）3、熱エネルギーを回収する熱交換器5、集じん器4を経た後、脱硫吸収塔6に導入される。ここで、集じん器4は、排ガスを脱硫吸収塔6に導入する前に、粗集じんできるものであればよく、特に限定されるものではない。また、脱硫吸収塔6は、一般に排煙処理で用いられている2塔式脱硫装置や吸収塔の前段に冷却塔を設置した脱硫装置などよく、特に限定されるものではない。上記のような湿式法による脱硫システムでは、脱硫吸収塔6の後流には、湿式集じん器7および再加熱器8などが設けられていて、これらの装置を経て排ガスは煙突9から大気中に放出される。ここで、再加熱器8では、脱硫吸収塔6前段の熱交換器5で回収した熱エネルギーによって、温度低下した燃焼排ガスを加熱する。これは、温度低下した排ガスをそのまま煙突から放出すると、水蒸気による白煙が発生してしまう問題などがあるからである。そこで、燃焼排ガスを放出する際には、浄化後のガスを加熱して、高温ガスにしてから排出することが行われており、湿式法の設備の脱硫装置6後段では、熱の供給を行う熱交換器8が設けられている。

【0016】そして、本実施の形態では図1に示すように、ボイラー1から還元脱硝装置2までの流路には、塩素化剤供給装置3が設置されている。また、通常、アンモニアタンク3から供給される $\text{NH}_3$ を排ガスに注入するアンモニア注入装置（図示せず）も備えられている。ボイラー1からの排ガスは還元脱硝装置2へ導入される。 $\text{NH}_3$ と $\text{HC1}$ 等が注入された排ガスは還元脱硝装置において $\text{NH}_3$ と $\text{NO}_x$ との反応が行われると同時に、 $\text{HCl}$ 存在下で金属 $\text{Hg}$ が $\text{HgCl}_2$ に酸化される。エアヒーター3、熱交換器5等を経て、電気集塵器8にてばいじんを除去した後、湿式脱硫装置9で排ガス中の $\text{SO}_2$ の除去と同時に $\text{HgCl}_2$ の除去が行われる。還元脱硝装置を出た排ガスには過剰の $\text{HCl}$ が含まれるが、脱硫装置で石灰乳等のアルカリ水溶液に吸収されるので、煙突から排出することはない。本発明は、排ガス中の $\text{NO}_x$ を還元脱硝装置で除去し、アルカリ吸収液を吸収剤とする湿式脱硫装置で $\text{SO}_2$ を除去する排ガス処理方法において、脱硝装置の前流側に塩素化剤を添加する排ガス処理方法であるが、 $\text{NH}_3$ は脱硝のために必要なのであり、還元脱硝装置の前流には $\text{NH}_3$ を添加しなくとも、還元脱硝装置の触媒の存在下に塩素化剤により水銀を塩化物に転換し、湿式脱硫装置で水銀を除去することは可能である。脱硫吸収塔6において $\text{Hg}$ が除去された排ガスは、再加熱器8に導入され、熱交換器5で回収した熱エネルギーによって加熱され、煙突9から排出される。

【0017】このように本発明においては、排ガスに塩素化剤を添加した後に、固体触媒下で処理を行い、水溶性に変換した排ガス中の水銀を湿式脱硫処理工程で除去する。しかし、塩素化剤を供給する量によっては、添加量が少な過ぎて金属水銀が多く残留して排出されてしま

ったり、あるいは、多すぎて配管や装置の腐食・脱硫性能の低下等の重大な問題が生じる。そこで本実施の形態では、塩素化剤の供給量は、湿式脱硫後の排ガスについて水銀濃度を測定して、水銀濃度に基づいて還元脱硝処理の入口における入口水銀濃度の予測値を計算し、予測値と既に設定されている基準入口水銀濃度との変化量から、還元脱硝処理の前段で添加する量を調整する。

【0018】ここで水銀除去について、塩素化剤として塩化水素を用いる場合の添加量制御方法について説明する。塩化水素による水銀の酸化反応は、下記式により表

$$P_{\text{ToHgout}} = P_{\text{ToHgin}} - [P_{\text{Hgin}}(1-\eta_{\text{ox}}) \cdot \eta_{\text{Hg}} + (P_{\text{Hgin}} \cdot \eta_{\text{ox}} + P_{\text{HgCl2in}}) \cdot \eta_{\text{H}}] \dots (1)$$

$P_{\text{ToHgin}}$  : 入口全水銀分圧

$P_{\text{ToHgout}}$  : 出口全水銀分圧

$P_{\text{Hgin}}$  : 入口 $\text{Hg}^0$ 分圧

$P_{\text{HgCl2in}}$  : 入口 $\text{HgCl}_2$ 分圧

$\eta_{\text{ox}}$  : 金属水銀の酸化率

$\eta_{\text{Hg}}$  : 金属水銀の排煙処理システムでの除去率

$\eta_{\text{HgCl}_2}$  : 塩化水銀の排煙処理システムでの除去率

ここで、入口の水銀分圧はボイラ負荷及び炭種に依存して変化する。また、排煙処理システムにおける水銀の除去率は集じん器や脱硫吸収塔等での除去率であり、これらの運転条件にも依存する。

【0020】一般に金属水銀 $\text{Hg}^0$ の除去率 $\eta_{\text{Hg}}$ は塩化水銀 $\text{HgCl}_2$ の除去率 $\eta_{\text{HgCl}_2}$ より低い。金属水銀をより多く塩化水銀に酸化できれば排煙処理システムとしての水銀除去率が向上する。また、金属水銀の酸化率 $\eta_{\text{ox}}$ は $\text{HCl}$ 供給量、触媒充填量、触媒温度等に依存することから、 $\text{HCl}$ 供給量を増加させることで金属水銀の酸化率を向上できる。そこで、本実施の形態では図4に示すシステムを用いて、塩素化剤の供給量や金属水銀の酸化率を制御する。

【0021】脱硫吸収塔出口11a（冷却塔が設けられている際には冷却塔出口でも良い）、湿式集じん器出口11b、あるいは再加熱器出口11cのいずれかの箇所、出口水銀濃度Aを検出し、塩素化剤（ $\text{HCl}$ ）の供給流量や排煙処理システムでの水銀除去率（各機器での除去率）から、演算器15にて入口水銀濃度の予測値を算出する。炭種やボイラ負荷信号Xによって、上記予測値Yは予め設定されている基準入口水銀濃度と比較され、その変化量から調節器16による塩素化剤の流量指令Zが塩素化剤供給弁10に信号として送られる。塩素化剤供給弁10の調整によって、塩素化剤3の供給量は適正な流量に制御される。このように、ボイラ負荷信号Xを出口 $\text{Hg}$ 濃度予測演算器15に入力することにより、ボイラ負荷変動にも対応でき、出口水銀濃度の検出遅れによる負荷追従遅れを防止することができる。また、排煙処理システムでの各水銀化合物の除去率は電気集塵機や脱硫装置の運転条件に依存するため、電気集塵機や脱硫装置

せる。

$\text{Hg} + 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
水銀の塩化水銀への酸化速度が $r_{\text{ox}} = k P_{\text{Hgin}}^a \cdot P_{\text{O}_2}^b \cdot P_{\text{HCl}}^c$ で表せるとすると、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Hg}$ 濃度はボイラ負荷や炭種等に依存するので調節できないが、 $\text{HCl}$ の供給量を増減させることによって水銀を塩化水銀に酸化する速度を調節できる。例えば、石炭焚き排ガス中の水銀が $\text{Hg}^0$ と $\text{HgCl}_2$ の2形態で存在していると仮定すると、出口水銀濃度は以下の式（1）で表せる。

【0019】

の運転条件、例えば電気集塵機では電界強度等、脱硫装置では循環流量等の信号を演算器15に入力することでより精度の良い予測水銀濃度を算出して塩素化剤供給流量を制御する態様もあり得る。これにより電気集塵機や脱硫装置での運転条件変動にも対応でき、より適正な流量に制御することができる。

【0022】本発明で対象とする排ガスは、例えば石炭、重質油等の硫黄や水銀を含む燃料を燃焼する火力発電所、工場等のボイラ排ガス、あるいは、金属工場、石油精製所、石油化学工場等の加熱炉排ガスであり、通常 $\text{NO}_x$ 濃度が低く、二酸化炭素、酸素、 $\text{SO}_x$ 、ばい塵又は水分を含む排出量の多いものである。本発明で使用する還元脱硝方法は、通常、還元剤にアンモニアを用い、固体触媒の存在下に排ガス中の $\text{NO}_x$ を窒素に還元する方法である。アンモニアの注入は従来の方法で行われる。本発明で還元脱硝に使用する固体触媒は、例えば、V, W, Mo, Ni, Co, Fe, Cr, Mn, Cu等の金属酸化物又は硫酸塩あるいはPt, Ru, Rh, Pd, Irなどの貴金属、又は、これらの混合物を、担体であるチタニア、シリカ、ジルコニア若しくはそれらの複合酸化物、又はゼオライト等に担持したものをを用いることができる。

【0023】本発明で使用する塩素化剤は、排ガス中の水銀が上記触媒の存在下に水銀塩素化剤と反応して $\text{HgCl}_2$ 又は $\text{HgCl}$ を生成するものをいい、例えば、塩化水素（ $\text{HCl}$ ）、塩化アンモニウム、塩素、次亜塩素酸、次亜塩素酸アンモニウム、亜塩素酸、亜塩素酸アンモニウム、塩素酸、塩素酸アンモニウム、過塩素酸、過塩素酸アンモニウム、その他上記酸のアミン塩類、その他の塩類等が挙げられる。塩化水素の添加は、薬剤として塩化水素を使用してもよいし、水溶液である塩酸を使用してもよい。塩酸としては、特に濃度の制限はないが、例えば、濃塩酸から5%程度の希塩酸まで例示される。塩化水素を排ガスに添加する装置としては、従来からある薬液用の定量ポンプを使用することができる。塩化アンモニウム等の塩類の添加は、塩類の水溶液を使用することが好ましい。塩素化剤の添加は、排ガスへのアンモニア添加の前であっても、後であってもよい。湿式脱硫装置として

は、従来の装置が使用できる。湿式脱硫に使用する吸収液としては、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸ソーダ、苛性ソーダ等の吸収剤の水溶液(アルカリ吸収液)が挙げられる。

【0024】一般に、排ガス中の金属水銀の量としては、ボイラの出口で約 $10\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{N}$ 程度であり、煙突では数 $\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{N}$ 程度である。そして、石炭焚き排ガス等のように対象となる排ガスによっては、既に塩化水素をある程度、例えば約 $10\sim 30\text{ppm}$ 程度の濃度で含有しているものもある。よって、一定量の添加を行う場合には、これらの対象排ガスの相違による脱硝装置後の残留金属水銀濃度も異なってくるので、過剰量添加による弊害を除去することが困難である。本発明によれば、脱硫吸収塔による塩化水銀除去後の水銀濃度を測定して、添加すべき適正量の塩素化剤を供給するので、対象排ガスの種類や成分の変更があっても、過剰量を供給することがなく、システムへの悪影響を回避できる。また、一定量を常に加える場合に比べて、運転に際してのユーティリティコストを可能な限り低く抑えることができる。具体的には、例えば燃料に石炭又は重油を使用した排ガスに添加される塩素化剤の濃度として、排ガスに対して $10\sim 100\text{ppm}$ 程度を一定量随時添加している場合、本発明の運転制御を行うことによって、その供給量を $30\sim 50\%$ 程度の間で変化させて、確実な水銀除去が可能になる。これによって、塩素化剤添加量を $50\sim 70\%$ 削減できるので、大幅なコストダウンに繋がる。

#### 【0025】実施の形態(その2)

図5に、本実施の形態に係る処理方法の用いるシステムの一例を示す。排ガス処理システムとしては、窒素酸化物、硫黄酸化物および水銀を含む排ガスに、塩素化剤供給装置から塩素化剤を添加し、還元脱硝装置の固体触媒下に脱硝処理を行って、湿式脱硫装置内のアルカリ吸収液にて脱硫を行うものであり、上記実施の形態(その1)の処理システムと同じであるが、塩素化剤添加の制御方法が異なる。本実施の形態では、脱硝装置入口、A/H入口、熱交換器入口、集塵器入口等いずれかの箇所(脱硫装置前段)で脱硫前水銀濃度Bを検出し、上記実施の形態(その1)と同様、塩素化剤流量及び排煙処理システムの除去率(各機器での除去率)から出口水銀濃度予測値を算出し、あらかじめ設定した基準出口水銀濃度(出口水銀濃度目標値)との偏差信号より、塩素化剤供給流量を制御する。出口水銀濃度予測値は、上記(1)式に基づいて算出する。ここで、集塵器出口濃度の測定結果に基づいて制御する場合、あらかじめ設定した排煙処理システムでの水銀除去率( $\eta_{\text{Hg}}$ ,  $\eta_{\text{HgCl}_2}$ )から、集塵器4での水銀除去率を差し引いて出口水銀濃度予測値を算出する。

【0026】本実施の形態のシステムでは、湿式脱硫装置の前段には上記のいずれかの検出箇所に水銀濃度計が

備えられており、該水銀濃度計に接続された演算器15および調節器16からの流量調整信号Zを、塩素化剤供給装置に送る。これにより、適正量の塩素化剤を脱硝装置前流にて排ガスに添加できる。また、ボイラ負荷信号や集塵器、脱硫装置での運転信号を出口水銀濃度予測演算器15に入力することにより、ボイラ負荷変動や集塵機、脱硫装置の運転条件変動にも対応でき、出口水銀濃度の検出遅れによる負荷追従遅れを防止できる。

#### 【0027】実施の形態(その3)

図6に、本実施の形態に係る処理方法の用いるシステムの一例を示す。排ガス処理システムとしては、排ガスに塩素化剤供給装置から塩素化剤を添加し、還元脱硝装置の固体触媒下に脱硝処理を行って、湿式脱硫装置内のアルカリ吸収液にて脱硫を行うものであり、上記実施の形態(その1)の処理システムと同じである。本実施の形態では、上記実施の形態(その2)と同様に、脱硝装置入口、A/H入口、熱交換器入口、集塵器入口等いずれかの箇所(脱硫装置前段)で脱硫前水銀濃度Bを検出する。一方、脱硫装置出口(冷却塔がある場合、冷却塔出口でもよい)、湿式集塵機出口、再加熱器出口等いずれかの箇所(脱硫装置後段)で出口水銀濃度Aを検出する。

【0028】次いで演算器15において、ボイラ負荷や炭種により設定した基準入口水銀濃度と脱硫前水銀濃度との偏差信号、および、塩素化剤流量や排煙処理システムの除去率(各機器での除去率)から出口水銀濃度予測値を算出し、あらかじめ設定した基準出口水銀濃度(出口水銀濃度目標値)との偏差信号より、塩素化剤供給流量を調節器16を介して、塩素化剤供給装置にて制御する。また、ボイラ負荷信号や集塵機、脱硫装置での運転信号を水銀濃度予測演算器15に入力することにより、ボイラ負荷変動や集塵機、脱硫装置の運転条件変動にも対応でき、水銀濃度の検出遅れによる負荷追従遅れを防止できる。本発明における添加塩素化剤の調整効果を確認するため、以下の実験を行ったが、本発明はこれら実施例の記載によって何ら限定されるものではない。

#### 【0029】

##### 【実施例】実施例1

図2の試験装置を用いて、連続水銀計14のモニター結果に基づき、供給する塩化水素の量を調整する実験を行った。本実施例の試験装置では、添加する塩化水素の適量を調べるため、排ガス中に含まれる水銀濃度を可変させる必要から、脱硝触媒13の前段において水銀供給装置12を設けてある。試験条件としては、ガス量が $280\text{m}^3\text{N}/\text{h}$ (w)、脱硝触媒SVが $8000\text{h}^{-1}$ 、触媒温度が $300\sim 360^\circ\text{C}$ 、水銀濃度が $10\sim 100\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ 、脱硫吸収塔温度が $50^\circ\text{C}$ であった。

【0030】本実施例では、水銀供給装置12によって、排ガス中の入口水銀濃度を $100\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ とし、一定時間経過後に $30\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ に変化させ、次いで再び $100\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ に戻した。塩素化剤である

塩化水素 3 の供給量は、変化させずに、一定濃度である 100 ppm になるようにして運転した。出口水銀濃度の目標値は、一定の  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$  である。この間、連続水銀計 14 によって出口水銀濃度を測定した。実施の形態（その 1）における図 4 に示すシステムを用いた場合の結果を、図 3 のグラフに示す。この結果から、出口水銀濃度の測定値は、入口水銀濃度の増減変化にしたがって、同様に変化していることが確認された。よって、出口水銀濃度は上記目標値を下回る場合があり、塩化水素の供給量が過剰である場合が存在した。このような塩素化剤の過剰供給を回避する添加濃度の経時変化を示せば、図 3 の点線のようになる。本実施例から、入口水銀濃度を把握して、添加する塩素化剤の量を調整することによって、目標とする出口水銀濃度を調整できることが明らかになった。また同様の条件にて、実施の形態（その 2）の図 5 に示すシステムを用いた場合の結果を図 7 に、実施の形態（その 3）の図 6 に示すシステムを用いた場合の結果を図 8 に示す。

#### 【0031】

【発明の効果】本発明によれば、発電所排ガス等の大容量ガスに含有する水銀、特に金属水銀蒸気を除去することが可能な排煙処理システム内の水銀除去において、水銀除去のための塩化水素の添加量を適正に制御・調整して、後流装置に悪影響を与えず、システムの効率的な運転および性能維持が可能となる。本発明によれば、脱硝装置後流に設けられるエアヒーター、集塵器、ガスガスヒーター（熱交換器）、脱硫吸収塔等の装置について、過剰量の塩素化剤添加による腐食・破損の問題を有効に防止できる。特に、冷却が行われる熱交換器の腐食の問題や、脱硫吸収塔において、塩化水素が混入されることで吸収液の塩素濃度が上昇してしまうことによる金属部分の腐食・破損の問題を回避できる。また、脱硫吸収塔の塩素濃度上昇によって、脱硫の際の酸化性能や脱硫性能が低下すること、または吸収液の発泡性増加を防止して、脱硫性能を含めたシステム全体の性能維持・向上を図ることができる。さらに、本発明によれば、塩化水素等の塩素化剤の供給量を最適化し、過剰な添加分を削減

することで、運転に際してのユーティリティコストを低く抑制することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の水銀処理方法の一例を示す概略工程フロー図である。

【図 2】本発明の実施例 1 において用いられた試験装置の概略を示す工程フロー図である。

【図 3】図 4 のシステムを用いた場合の実施例 1 における条件及び測定結果を表した図である。

【図 4】本発明の水銀処理方法を実施する場合の制御システムの 1 例を示す工程フロー図である。

【図 5】本発明の水銀処理方法を実施する場合の制御システムの他の 1 例を示す工程フロー図である。

【図 6】本発明の水銀処理方法を実施する場合の制御システムの他の 1 例を示す工程フロー図である。

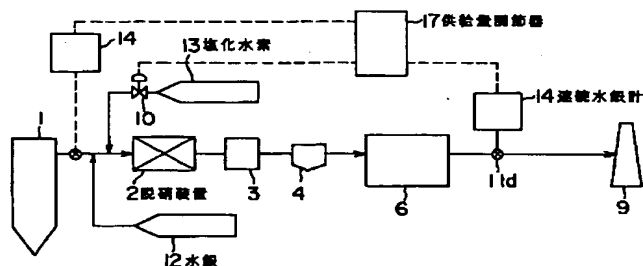
【図 7】図 5 のシステムを用いた場合の実施例 1 における条件及び測定結果を表した図である。

【図 8】図 6 のシステムを用いた場合の実施例 1 における条件及び測定結果を表した図である。

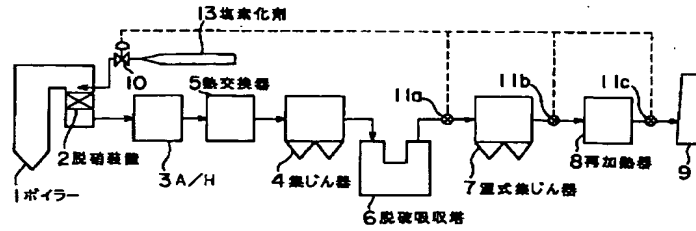
#### 【符号の説明】

- 1 ボイラー
- 2 脱硝装置
- 3 エアヒーター（A/H）
- 4 集じん器
- 5 熱交換器
- 6 脱硫吸収塔
- 7 湿式集じん器
- 8 再加熱器
- 9 煙突
- 10 塩素化剤供給弁
- 11 水銀濃度測定部
- 12 水銀供給装置
- 13 塩素化剤供給装置
- 14 連続水銀計
- 15 演算器
- 16 調節器
- 17 供給量調節器

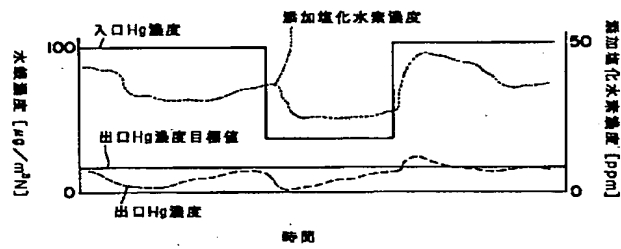
【図 2】



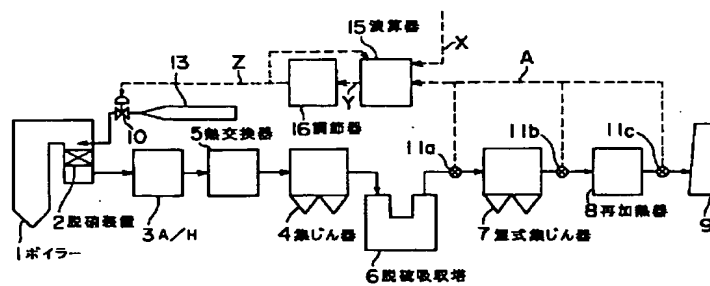
【図1】



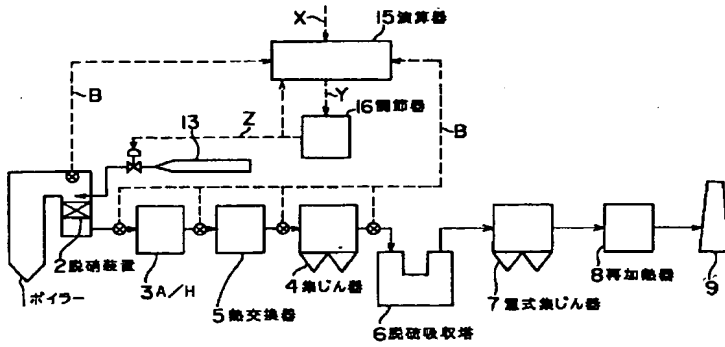
【図3】



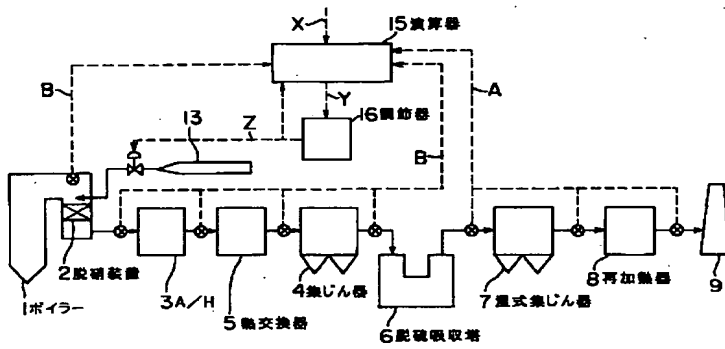
【図4】



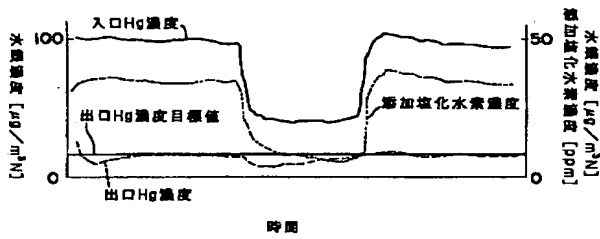
【図5】



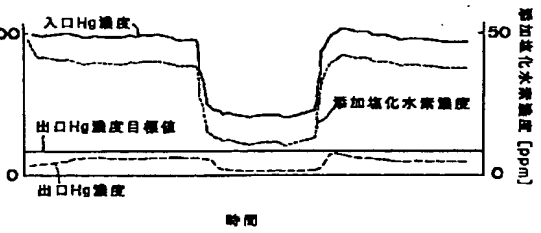
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 越智 英次

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三  
菱重工業株式会社内

Fターム(参考) 4D002 AA02 AA12 AA29 BA02 BA05  
BA06 BA14 CA01 CA07 DA07  
DA26 DA70 EA02 EA05 GA02  
GA03 GB02 GB06 HA02  
4D048 AA02 AA06 AA30 AB02 AB05  
AC04 AC10 CC39 CC61 CD02  
DA01 DA02 DA08 DA10 EA07